

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3639 117 A 1

②① Aktenzeichen: P 36 39 117.4  
②② Anmeldetag: 15. 11. 86  
④③ Offenlegungstag: 19. 5. 88

⑤① Int. Cl. 4:  
**C 07 C 69/54**  
C 07 C 121/38  
C 07 C 69/653  
C 08 F 20/10  
G 02 B 1/04

Behördeneigentum

DE 3639 117 A 1

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Wegener, Peter, Dr., 6240 Königstein, DE;  
Heumüller, Rudolf, Dr., 6232 Bad Soden, DE

⑤④ (Meth)Acrylsäureester

Durch Veresterung von ganz oder teilweise deuterierter (Meth)Acrylsäure mit Alkoholen, welche keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül besitzen, erhält man Monomere, die nach der Polymerisation transparente polymere Materialien mit geringer Dämpfung für Lichtwellen und hoher Glasktemperatur ergeben.

DE 3639 117 A 1

## Patentansprüche

## 1. Verbindung der Formel (I)

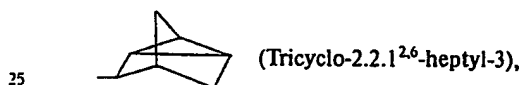
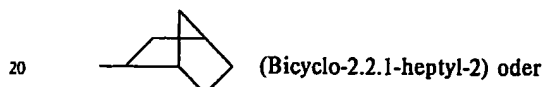
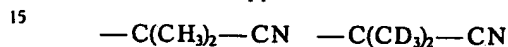


worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- oder Deuteriumatom bedeuten,

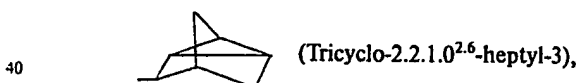
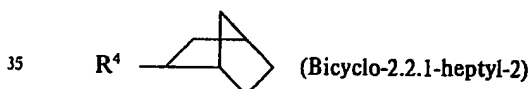
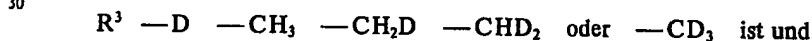
R<sup>3</sup> H, D, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>D, -CHD<sub>2</sub> oder -CD<sub>3</sub> ist und

R<sup>4</sup> eine der Gruppen



bedeutet, wobei die Ringe deuteriert sein können, und, wenn R<sup>3</sup> -CD<sub>3</sub> ist, R<sup>4</sup> zusätzlich -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)



wobei die Ringe deuteriert sein können, und im Falle von R<sup>3</sup> = -CD<sub>3</sub> zusätzlich -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder -CD(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bedeutet.

3. Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäß Anspruch 1 durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (II)



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und R<sup>5</sup> ein Halogenatom, eine OH-Gruppe oder eine OD-Gruppe ist, mit einer Verbindung der Formel (III)



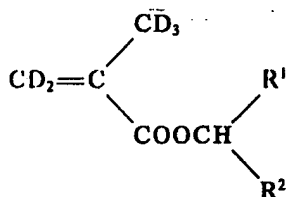
worin R<sup>4</sup> die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, bei einer Temperatur von -10 bis 50°C in Gegenwart eines Katalysators.

4. Verwendung der Verbindung gemäß Anspruch 1 zur Herstellung transparenter polymerer Materialien.

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf Ester der ganz oder teilweise deuterierten (Meth)Acrylsäure mit Alkoholen, welche keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül besitzen, Verfahren zur Herstellung dieser Ester und deren Verwendung zur Herstellung von transparenten polymeren Materialien für Lichtwellenleiter. Verschiedene Ester von perdeuterierter Methacrylsäure und ihre Anwendung zur Herstellung von transparenten Polymeren für Lichtwellenleiter sind bekannt.

So sind bekannt Fluoralkylester von deuterierter Methacrylsäure der Formel



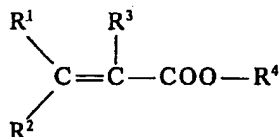
worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  niedere Fluoralkylreste oder Wasserstoffatome darstellen, wobei jedoch mindestens einer der beiden Reste ein niederer Fluoralkylrest sein soll (vgl. JP-OS 61-20 906). Namentlich erwähnt sind 2,2,2-Trifluor-ethyl, 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propyl und 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propyl. Allerdings enthalten diese Ester noch relativ viele Wasserstoffatome im Molekül, welche dämpfend auf die Lichtdurchlässigkeit der aus diesen Estern hergestellten Polymeren wirken.

Weiterhin sind Ester der ganz oder teilweise deuterierten Methacrylsäure mit Borneol, Isoborneol und Fenchylalkohol bekannt (vgl. EP-A 1 44 712; US-PS 45 75 188). In der Alkoholkomponente dieser Ester tragen allerdings die Methylgruppen beträchtlich zum Restwasserstoffgehalt der Ester bei, da ihre Wasserstoffatome nur schwierig durch Deuterium ersetzt werden können.

Bekanntermaßen wird durch ein Wasserstoffatom pro Mol Monomer die Dämpfung der Lichtdurchlässigkeit des Polymers im Wellenlängenbereich von 600 bis 800 nm infolge von Absorption um ca. 11 dB/km angehoben. Es war nun wünschenswert, Monomere zu finden, die den daraus durch Polymerisation hergestellten polymeren transparenten Materialien eine möglichst geringe Dämpfung verleihen. Gleichzeitig sollten die transparenten polymeren Materialien einen Glaspunkt  $T_G$  besitzen, welcher höher ist als der des bisher hauptsächlich verwendeten Polymethylmethacrylats ( $T_G = 105^\circ\text{C}$ ).

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe gelöst werden kann, wenn ganz oder teilweise deuterierte (Meth)Acrylsäure mit bestimmten Alkoholen, welche keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül besitzen, verestert wird.

Somit betrifft die Erfindung eine Verbindung der Formel (I)

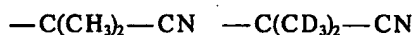


worin

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- oder Deuteriumatom bedeuten,

$\text{R}^3$   $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{D}$ ,  $-\text{CHD}_2$  oder  $-\text{CD}_3$  ist und

$\text{R}^4$  eine der Gruppen



(Bicyclo-2.2.1-heptyl-2) oder

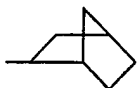


(Tricyclo-2.2.1.2.6-heptyl-3),

bedeutet, wobei die Ringe deuteriert sein können, und, wenn  $\text{R}^3 = -\text{CD}_3$  ist,  $\text{R}^4$  zusätzlich  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$  oder  $-\text{CD}(\text{CF}_3)_2$  bedeutet.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung transparenter polymerer Materialien.

In der Formel (I) sind  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  vorzugsweise ein Deuteriumatom, ist  $\text{R}^3$  vorzugsweise ein Deuteriumatom oder eine der Gruppen  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{D}$ ,  $-\text{CHD}_2$  oder  $-\text{CD}_3$ , insbesondere ein Deuteriumatom oder eine Perdeuteriomethylgruppe, ist  $\text{R}^4$  vorzugsweise



(Bicyclo-2.2.1-heptyl-2, Norbornyl),



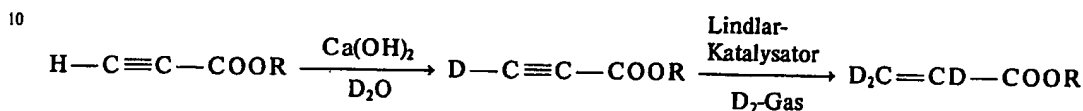
(Tricyclo-2.2.1.0.2.6-heptyl-3),

wobei die Ringe deuteriert sein können, und im Falle, daß  $R^3 = -CD_3$  ist, zusätzlich  $-C(CF_3)_2-CF(CF_3)_2$ ,  $-CF(CF_3)_2$  oder  $-CD(CF_3)_2$ .

Die Säurekomponente der erfindungsgemäßen Ester sind somit vorzugsweise deuterierte Acrylsäure und Methacrylsäure. Die Herstellung der deuterierten Säuren ist an sich bekannt, sie kann beispielsweise auf die folgende Art durchgeführt werden.

In einem Reaktor werden Methyl(meth)acrylat, Deuteriumoxid, ein Edelmetallsalz und ein Polymerisationsinhibitor mehrere Stunden bei einer Temperatur um  $100^\circ C$  gerührt.

Auch ist es möglich, perdeuterierte Acrylsäure nach der folgenden Reaktionsgleichung zu gewinnen:



Aus den Estern lassen sich bei Bedarf die entsprechenden Säuren gewinnen. Für die weitere Umsetzung (Veresterung) wird die Säure der Formel II



worin  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  die obengenannte Bedeutung haben, als solche ( $R^5 = OH$  oder  $OD$ ) oder in Form eines Säurehalogenids ( $R^5 = Cl$  oder  $Br$ , vorzugsweise  $Cl$ ) eingesetzt. Das Säurehalogenid wird mit Hilfe eines üblichen Halogenierungsmittels hergestellt, z. B. Oxalylchlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid, Phosphorylchlorid, Benzoylchlorid, Benzotrichlorid, Phosphortribromid und insbesondere Thionylchlorid. Die Halogenierung mit Thionylchlorid erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators wie Dimethylformamid. Die Umsetzung wird in einem aromatischen Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol, Xylol oder Trimethylbenzol, als Lösungsmittel durchgeführt, und die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von  $50$  bis  $100^\circ C$ , vorzugsweise  $70$  bis  $90^\circ C$ .

Sodann wird die (Meth)Acrylsäure bzw. das Säurehalogenid mit einer Verbindung der Formel (III)



worin  $R^4$  die obengenannte Bedeutung hat, umgesetzt.

Für die Veresterung der Alkohole  $HO-C(CH_3)_2-CN$ ,  $HO-CD(CF_3)_2$ ,  $HO-CF(CF_3)_2$  und  $HO-C(CF_3)_2-CF(CF_3)_2$  wird vorzugsweise das Säurehalogenid verwendet.

Die Veresterung wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel durchgeführt, und die Reaktionstemperatur beträgt  $-10$  bis  $50^\circ C$ , vorzugsweise  $0$  bis  $25^\circ C$ . Als Lösungsmittel dient ein polares organisches Lösungsmittel, insbesondere ein symmetrischer, asymmetrischer oder cyclischer Ether, z. B. Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, tert-Butylmethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, ein aliphatischer Halogenkohlenwasserstoff, vorzugsweise Chlorkohlenwasserstoff, z. B. Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, 1,1-Dichlorethan und 1,2-Dichlorethan, ein aromatischer Halogenkohlenwasserstoff, vorzugsweise Chlorkohlenwasserstoff, z. B. Chlorbenzol und 1,2- oder 1,3-Dichlorbenzol, oder ein aliphatisches oder aromatisches Nitril, z. B. Acetonitril und Benzonitril. Das Lösungsmittel kann auch ein Gemisch von mehreren polaren Lösungsmitteln sein. Es ist zweckmäßig, die Veresterung des Säurehalogenids mit dem Alkohol in Gegenwart einer organischen Base durchzuführen, insbesondere eines Trialkylamins mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen. Die Base wird in einer Menge von  $0,5$  bis  $2$  mol, vorzugsweise  $0,8$  bis  $1,2$  mol, eingesetzt (bezogen auf 1 mol Säurehalogenid). Aus dem Reaktionsgemisch wird der erhaltene Ester durch Destillation, vorzugsweise bei einem Druck von  $1013$  bis  $200$  mbar, oder — nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels — durch Heißextraktion des festen Rückstandes mit einem unpolaren Lösungsmittel, vorzugsweise einem aliphatischen Kohlenwasserstoff wie n-Hexan, und anschließende Kristallisation isoliert. Es ist zweckmäßig, die Destillation in Gegenwart eines üblichen Polymerisationsinhibitors, z. B. Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethylether, durchzuführen; dieser wird in einer Menge von  $100$  bis  $500$  ppm (bezogen auf Säurehalogenid) verwendet. Die Sumpftemperatur liegt im Bereich von  $20$  bis  $100^\circ C$ , vorzugsweise  $30$  bis  $85^\circ C$ . Zur weiteren Reinigung wird der Ester erneut destilliert, vorzugsweise bei vermindertem Druck, oder umkristallisiert.

Der Alkohol wird in einer Menge von  $0,5$  mol, vorzugsweise  $0,8$  bis  $1,2$  mol, eingesetzt (bezogen auf 1 mol [Meth]Acrylsäure).

Eine weitere Veresterungsmethode ist das Arbeiten in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, beispielsweise Oleum.

Die (Meth)Acrylsäureester des Bicycloheptyl-(Norbornyl-) und des Tricycloheptylalkohols können nach bekannten Methoden durch säurekatalysierte Addition der (Meth)Acrylsäure an Bicyclohepten bzw. Bicycloheptadien hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Ester ergeben nach bekannter radikalischer Polymerisation transparente polymere Materialien, welche eine geringe Dämpfung für eingestrahktes Licht und eine hohe Glasübergangstemperatur  $T_g$  besitzen. Die für die Herstellung der Ester verwendeten Alkohole enthalten entweder keinen oder nur wenig Wasserstoff im Molekül.

Die cyclischen Alkohole vom Norbornen-Typ (Bicyclo-2.2.1-heptanol-2 und Tricyclo-2.2.1.0<sup>2b</sup>-heptanol-3) bieten gegenüber Borneol und Isoborneol, deren Methacrylsäureester bekannt sind, den Vorteil eines günstigeren C/H-Verhältnisses und die Möglichkeit, auf Grund einer Wagner-Meerwein-Umlagerung alle Wasserstoffatome durch katalytischen H/D-Austausch mit D<sub>2</sub>O durch Deuterium zu ersetzen. Da bei der Additionsreaktion ein Gemisch von exo- und endo-Norbornylalkohol-2 bzw. exo- und endo-Tricycloheptylalkohol-3 entsteht, wird die Anisotropie eines aus den Estern hergestellten Polymerisats verringert, wodurch die Transparenz erhöht wird.

Die aus den Estern erhaltenen transparenten polymeren Materialien werden zur Herstellung von Lichtwellenleitern verwendet.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

##### Methacrylsäure-2-cyan-isopropylester

Zu 10 ml Methacrylsäurechlorid (0,103 M) in 50 ml Methyl-tert.-Butylether wurden 9 ml 2-Cyan-isopropylalkohol (0,098 M) gegeben, danach unter Eiskühlung 15 ml Triethylamin zugetropft und der Ansatz 1 Stunde gerührt. Das Triethylammoniumhydrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum destilliert. Bei 49–50°C/1,3 mbar wurden 7,9 g Methacrylsäure-2-cyanisopropylester abdestilliert, entsprechend 51,6% Ausbeute.

IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C=O bei 1750 cm<sup>-1</sup>, C≡N bei 2290 cm<sup>-1</sup> (schwach), Molmasse: 153.

#### Beispiel 2

Die per-deuterierte Verbindung wurde analog aus Methacrylsäurechlorid-D<sub>5</sub> und 2-Cyan-isopropylalkohol-D<sub>6</sub> hergestellt.

Ausbeute 90 g, Siedepunkt: 53°C/1,3 mbar, Molmasse: 164.

#### Beispiel 3

In je 5 ml des Methacrylsäure-2-cyan-isopropylesters gemäß Beispiel 1 und 2 wurden jeweils 50 mg Di-Lauroylperoxid gelöst und die Lösungen 20 Stunden bei 50°C, dann 2 Stunden bei 90°C gehalten. Man erhielt glasklare Polymere, deren Glastemperatur bei 117°C liegt, Zersetzungstemperatur 220°C.

#### Beispiel 4

##### Methacrylsäure-norbornylester

165 g Norbornen (= 1,75 M) wurden in 100 ml Methylenchlorid gelöst, dazu wurde 1 g tert. Butylbrenzcatechin als Stabilisator gegeben. Unter Rühren und Kühlung wurde bei 30–40°C eine Mischung von 150 ml Methacrylsäure und 15 ml BF<sub>3</sub>-Etherat zugetropft, Dauer 2 Stunden. Die Mischung wurde noch 2 Stunden gerührt, die Lösung mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und durch Destillation aufkonzentriert. Der dickflüssige Rückstand wurde bei K<sub>p</sub>=52°C/0,013 mbar im Ölpumpen-Vakuum destilliert. Man erhielt 210 g Methacrylsäurenorbornylester, entsprechend 66% Ausbeute.

IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) C=O bei 1710 cm<sup>-1</sup>, Molmasse: 180.

Das N<sup>1</sup>-NMR-Spektrum war im Einklang mit der angegebenen Struktur.

#### Beispiel 5

Ausgehend von Methacrylsäure-D<sub>5</sub> und partiell deuterierten Norbonen konnte der (im Norbornyl-Rest partiell) deuterierte Ester analog Beispiel 4 hergestellt werden, wobei die Ausbeute und Siedepunkt der undeuterten Verbindung entsprechen.

#### Beispiel 6

Je 5 ml der reinen Verbindungen aus Beispiel 4 und Beispiel 5 wurden mit je 50 mg Dilauroylperoxid 20 Stunden bei 50°C, dann 2 Stunden bei 90°C gehalten. Man erhielt glasklare, harte Polymere. Die Differentialthermoanalyse ergab 2 T<sub>g</sub>-Werte von 120,8°C und 172°C, Zersetzungstemperatur 225°C.

#### Beispiel 7

##### Perdeutero-methacrylsäure-perfluor-dimethylbutyl-ester

10 ml Methacrylsäurechlorid-D<sub>5</sub>, gelöst in 50 ml Methyl-tert.-Butylether, wurde mit 40 g Perfluordimethylbutan-2-ol versetzt. Unter Rühren und Kühlung wurden 17 ml Triethylamin eingetropft. Die Temperatur wurde bei 20°C gehalten. Nach 1 Stunde wurde das ausgefallene Triethylammoniumhydrochlorid abgesaugt und das Filtrat destilliert. Der Perdeuteromethacrylsäure-perfluordimethylbutylester siedete bei 45°C/11 mbar. Die Ausbeute betrug 14 g, entsprechend 28,5% d.Th.

Der Ester war mit 1% Dilauroylperoxid polymerisierbar (20 h bei 50°C, 1 h bei 90°C) und lieferte ein

glasklares Polymerisat mit einer Glas temperatur von 111°C.

### Beispiel 8

#### 5 Acrylsäure-tricyclo-2.2.1.0<sup>26</sup>-heptyl-3-ester

30 ml Norbornadien (=0,32 M) wurden in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und zu der Lösung bei 20°C eine Mischung von 20 ml Acrylsäure (=0,29 M), 0,5 g tert-Butylbrenzcatechin und 3 ml BF<sub>3</sub>-Etherat unter Rühren zugetropft.

10 Man beobachtete eine leicht exotherme Reaktion. Nach 6 Stunden wurde der Ansatz in einen Scheidetrichter überführt und dort mit Wasser gewaschen und danach getrocknet. Bei der folgenden Destillation gingen bei 60°C und 1,7 mbar 12,6 g einer Substanz über. Die Substanz hatte eine Molmasse von 164, aus dem H<sup>1</sup>- und C<sup>13</sup>-NMR-Spektrum ergab sich die Struktur eines Acrylsäuretricyclo-2.2.1.0<sup>26</sup>-heptyl-3-esters. Ausbeute 26,5%.

### 15 Beispiel 9

#### Methacrylsäure-tricyclo-2.2.1.0<sup>26</sup>-heptyl-3-ester

Analog Beispiel 8 wurden 35 ml Norbornadien, gelöst in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, mit einer Mischung von 25 ml Methacrylsäure, 5 ml BF<sub>3</sub>-Etherat und 1 g tert-Butylbrenzcatechin (als Stabilisator) versetzt. Nach 6 Stunden leicht exothermer Reaktion wurde der Ansatz wie im Beispiel 8 aufgearbeitet.

20 Kp. 75° – 85°C bei 1,7 mbar, Ausbeute 32 g = 62% d.Th., Molmasse 178.

Aus dem H<sup>1</sup>- und C<sup>13</sup>-NMR-Spektrum ergab sich die Struktur eines Methacrylsäure-tricyclo-2.2.1.0<sup>26</sup>-heptyl-3-esters.

25

### Beispiel 10

#### Perdeutero-methacrylsäure-deuterohexafluorisopropylester

30 30 ml perdeutериerte Methacrylsäure und 45 ml perdeutериertes Hexafluorisopropanol (hergestellt durch katalytische Hydrierung von Hexafluoraceton mit D<sub>2</sub> an einem Pd/C-Katalysator) wurden mit 75 ml 16%igem Oleum gemischt. Dabei stieg die Temperatur auf 40°C. Nach 15 Minuten wurde die Mischung in einen Dünnschichtverdampfer überführt und bei einer Wandtemperatur von 130°C und einem Vakuum von 44 mbar destilliert. Bei einer Kopftemperatur von 50 bis 60°C gingen 60 g roher Perdeuteromethacrylsäuredeuterohexafluorisopropylester über, welcher nochmals destilliert wurde. Man erhielt 50 g Endprodukt, entsprechend einer Ausbeute von 60% d.Th.

35 Der Ester ließ sich mittels 0,1 Gew.-% Dilauroylperoxid polymerisieren und lieferte ein Polymerisat mit einem T<sub>G</sub>-Wert von 74°C und einer Zersetzungstemperatur größer 200°C.

40

### Beispiel 11

#### Perdeutero-methacrylsäure-perfluorisopropylester

12,9 g (0,222 M) Kaliumfluorid wurden in 80 ml Diglykol suspendiert. In diese Suspension wurden bei Raumtemperatur 33 g (0,198 M) Hexafluoraceton eingeleitet. Dann wurde der Ansatz noch 2 Stunden gerührt und danach das nicht gelöste Kaliumfluorid abgetrennt. In das Filtrat wurden bei Raumtemperatur 22 g (0,2 M) Methacrylsäurechlorid-D5 eingetropft und das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde weitergerührt. Nach Abtrennung des entstandenen Feststoffes wurde das Filtrat destilliert.

Farblose Flüssigkeit, Kp. 45,2 – 45,4°C/80 mbar, Ausbeute 32 g = 64% d.Th.

50 Der Ester ließ sich mittels 0,5 Gew.-% Dilauroylperoxid während 24 Stunden bei 50°C zu einem glasklaren Polymeren mit einem T<sub>G</sub>-Wert von 76°C polymerisieren.

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**